

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001055673 A**

(43) Date of publication of application: **27.02.01**

(51) Int. Cl. **D06P 3/52**  
**D06B 1/00**  
**D06P 3/00**  
**D06P 5/00**  
**D06P 5/20**  
**// D02G 3/02**

(21) Application number: **11228366**

(22) Date of filing: **12.08.99**

(71) Applicant: **TORAY IND INC**

(72) Inventor: **HANDA NOBUYOSHI**  
**MASUDA YUTAKA**

**(54) POLYPROPYLENE TEREPHTHALATE-BASED  
FIBER-CONTAINING FIBER STRUCTURE AND  
DYEING**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enable a polypropylene terephthalate-based fiber-containing fiber structure to be clearly dyed without causing the dirt in the dyeing machine and the unevenness of dyeing while suppressing the amount of a surface oligomer to a small amount by dyeing the fiber structure at an alkali side.

**SOLUTION:** A fiber structure such as a woven fabric

or the like including  $\approx 20$  wt.% polypropylene terephthalate-based fiber comprising a latently crimpable conjugate fiber such as the one of side-by-side type, or a partially oriented undrawn fiber is subjected to exhaustion dyeing in a dye bath at an alkali side within the range of pH 8.5-10, preferably 8.5-9.5 under an applied pressure at 100-120°C to provide the objective dyed polypropylene terephthalate-based fiber-containing fiber structure having <600 ppm, preferably  $\leq 300$  ppm amount of surface oligomers.

**COPYRIGHT:** (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-55673

(P2001-55673A)

(43)公開日 平成13年2月27日(2001.2.27)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
D 0 6 P 3/52		D 0 6 P 3/52	3 B 1 5 4
D 0 6 B 1/00		D 0 6 B 1/00	4 H 0 5 7
D 0 6 P 3/00		D 0 6 P 3/00	L 4 L 0 3 6
5/00		5/00	A
5/20		5/20	A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-228356

(22)出願日 平成11年8月12日(1999.8.12)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 半田 信義

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島工場内

(72)発明者 増田 豊

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物および染色方法

(57)【要約】

【課題】ポリプロピレンテレフタレート系繊維の優れた伸縮回復性を維持し、しかも染色堅牢度が良好である、ポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物および染色方法を提供することである。

【解決手段】ポリプロピレンテレフタレート系系含有繊維の染色において、該繊維の染色工程のオリゴマー防止に着目し、pHが8.5～10の範囲、かつ染色温度が100℃～120℃の範囲の加圧下で吸尽染色することを特徴とするものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】表面オリゴマー量が600ppm未満の染色されたポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物。

【請求項2】ポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色において、染浴のpHが8.5～10の範囲のアルカリで吸尽染色することを特徴とする請求項1記載のポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法。

【請求項3】吸尽染色が加圧下で、かつ染色温度が100℃～120℃であることを特徴とする請求項2項記載のポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法。

【請求項4】ポリプロピレンテレフタレート系繊維が潜在捲縮型複合繊維であることを特徴とする請求項2または3項記載のポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法。

【請求項5】ポリプロピレンテレフタレート系繊維が部分配向未延伸糸であることを特徴とする請求項2～4のいずれかの項に記載のポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法。

【請求項6】ポリプロピレンテレフタレート系繊維の含有量が20重量%以上であることを特徴とする請求項2～5のいずれかの項に記載のポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は低オリゴマー化されたポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物および染色方法に関するものであり、アルカリ染色により、染めムラがなく、鮮明な発色性を有し、しかもオリゴマーによる染色機内の汚れがないため、工程通過性が優れるポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物および染色方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエステル系繊維あるいはポリアミド系繊維に代表される熱可塑性合成繊維は機械的強度、耐薬品性、耐熱性および強伸度特性などに優れるため、衣料用途や産業用途あるいは資材用途などを主体に広く使用されている。

【0003】中でもポリエチレンテレフタレート系繊維(PET)はW&W(ウオッシュアンドウェア性)、寸法安定性および染色堅牢度に優れ、またアルカリ処理での減量加工により、種々の風合いが可能になり、衣料用として特に優れた特性を有している。

【0004】反面、ポリエステル系繊維、特にポリエチレンテレフタレート繊維(PET)の場合は結晶化度が高く、難染性であるため、高温、高圧下での染色(125℃～135℃)が必要になり、常圧下での染色では濃色や極濃色の染色ができないため、色相範囲が狭く、汎

用面においてやや問題である。

【0005】またポリエチレンテレフタレート繊維(PET)はヤング率が大きいため、カーペットやカーシートなどの資材分野においては、大荷重下でのヘタリおよび長時間の荷重でのヘタリが大きく、この分野ではヤング率が低いポリアミド系繊維が優れているといわれている。ポリエステル系繊維の中でもグリコール成分の炭素数が大きい、ポリプロピレンテレフタレート繊維(PPT)やポリブチレンテレフタレート繊維(PBT)はこの資材用途に適しているが、ポリエチレンテレフタレート同様、常圧可染性が十分でなく進出できない分野である。

【0006】ポリプロピレンテレフタレート系繊維はグリコールの炭素数が3であり、繊維分子構造として屈曲構造を有し、優れた伸張回復性を示す。しかし一般の染色においてはオリゴマー発生が顕著であり、それが原因で染めムラ(ロープ状あるいはボカシ状のモヤモヤした染ムラ)や風合い面においては粗剛感が付与されるため、問題である。

【0007】オリゴマーは製糸段階においては重合工程あるいは紡糸工程などの熔融状態で発生する。また染色工程においては熱水および乾熱処理でも発生し、しばしば問題になっている。

【0008】またオリゴマーは2～5量体の線状あるいは環状体であり、一般には2～3量体が非常に多いと言われている。製糸段階でのオリゴマーの問題点は口金汚れであり、多量に発生すると糸切れが生じ、生産性が低下し好ましくない。

【0009】一方、染色加工面においてもオリゴマーが繊維内部から浴中へ溶出し、種々のトラブルの原因になる。オリゴマーは常温では水に不溶、高温下では(100℃以上)少し溶解し、冷却時には析出する。またオリゴマーは染料と親和性を持ち、オリゴマーが核となり、染料の2次凝集(目づまり、ターリング)を誘発する。特に染色用の浴に金属イオン(カルシウム、マグネシウムなど)が存在すると、冷却時に析出しやすくなると言われる。特にフィラメント(加工糸)糸やその織編物で問題になり、チーズ染色あるいはビーム染色などの浴比が小さい染色においては、しばしば目づまり、ターリングが発生し、それが繊維表面に析出して、染色物の鮮明性が低下し、逆にイラツキ感が増大し商品価値を損ねる。また糸あるいは紡績糸においても平滑性を損ね、紡績性の低下や、白粉事故の原因になるケースがある。

【0010】この改善策として原糸関係においては、例えばポリプロピレンテレフタレート系繊維(PPT)においては、特開平11-100768号公報にポリマー重合法あるいは紡糸条件を適正化についての提案がなされており、重合触媒の最適化でオリゴマーの減少できると記載されている。

【0011】また染色加工での改善策としてはアルカリ

染色と洗浄方法に大別される。

【0012】ポリエチレンテレフタレート系繊維（PET）のアルカリ染色に関しては染色VOL. 7 NO. 4（1989）などに提案されているが、アルカリ染色によりオリゴマーが溶解されるため、好ましいとの記載がある。

【0013】しかし、ポリエチレンテレフタレート系繊維の場合はオリゴマー量が少なく、あまり問題はないが、ポリプロピレンテレフタレート系繊維においては、オリゴマー量が多く、単にアルカリ染色だけで染色温度

が高いため、使用染料が著しく限定されるため、まだ問題点も多い。  
【0014】他の改善方法である洗浄方法は、特開平8-113873号公報に提案されている。基本的にはアルカリ洗浄によるオリゴマー除去であるが、pHが12以上と高く、色相によっては変色が見られるため、染料種がかなり限定される。また洗浄工程を組み入れると一工程増加するためコスト高の要因になり、好ましくない。

【0015】従って、現状ではポリプロピレンテレフタレート系繊維においてはポリエチレンテレフタレート系繊維に比較して、同一染色温度ではオリゴマー発生量が多く、発色性（鮮明性）の面で問題である。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、低オリゴマー化されたポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物を提供するとともに、染色において特定なpH条件下でアルカリ吸尽染色することにより、優れた発色性（鮮明性）あるいは優れた伸長回復性を有する、ポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法を提供するものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。すなわち、

（1）表面オリゴマー量が600ppm未満の染色されたポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物。

（2）ポリプロピレンテレフタレート系含有繊維の染色において、染浴のpHが8.5～10の範囲のアルカリで吸尽染色することを特徴とする前記（1）記載のポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法。

（3）吸尽染色が加圧下で、かつ染色温度が100℃～120℃であることを特徴とする前記（2）記載のポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法。

（4）ポリプロピレンテレフタレート系繊維が潜在捲縮型複合繊維であることを特徴とする前記（2）または

（3）記載のポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法。

（5）ポリプロピレンテレフタレート系繊維が部分配向未延伸糸であることを特徴とする前記（2）～（4）のいずれかに記載のポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法。

（6）ポリプロピレンテレフタレートの系繊維の含有量が20重量%以上であることを特徴とする前記（2）～（5）のいずれかに記載のポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明は、前記課題について、鋭意検討した結果、ポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色において、pH範囲は8.5～10、かつ染色温度は100℃～120℃の加圧下でのアルカリ吸尽染色により、オリゴマーによる障害を防ぎ、ポリプロピレンテレフタレート系繊維本来の特性が維持でき、しかも十分な発色性（鮮明性）および優れた捲縮特性、かつ十分な伸長回復性が得られ、繊維物性を損なうことなく、高染色堅牢性を可能にし、かかる課題を一挙に解決することを究明したものである。

【0019】本発明のポリプロピレンテレフタレート系繊維とはテレフタル酸を主たる酸性分とし、トリメチレングリコール（プロピレングリコール）を主たるグリコール成分とするポリエステルを対象とする。またテレフタル酸成分の一部を他の二官能性カルボン成分で置き換えた共重合系のものでもよく、たとえばイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、サバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコールなどの脂肪族ジオール、1,4シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAなどの脂環族または芳香族ジオールなどが挙げられる。

【0020】本発明のポリプロピレンテレフタレート系繊維は、ポリエチレンテレフタレート系繊維、同様な通常の熔融紡糸で製糸が可能である。ポリプロピレンテレフタレートの断面形状は特に限定されるものでなく、たとえば通常の丸断面および三角、四角、5葉（5角）、などの異形断面でも中空糸でもよい。

【0021】また本発明においては、上記のポリプロピレンテレフタレート系繊維が潜在捲縮型複合繊維であることが好ましい。この潜在捲縮型複合繊維とは収縮差を利用して、捲縮発現させるものであり、熱水またはスチーム処理などの湿熱下で、しかも70℃～130℃で収縮差の発現が生じるものであることが好ましい。特に熱水処理として90℃～120℃が捲縮発現性が優れ好ましく用いられる。

【0022】上記の潜在捲縮型複合繊維においてはサイドバイサイド型あるいは偏心型芯鞘構造などがあるが、特にバイメタル型（サイドバイサイド型）複合繊維が捲縮発現性あるいは伸縮性の面で好ましく用いられる。パ

イメタル型（サイドバイサイド型）複合繊維の場合、目的により組み合わせが異なるが、ポリプロピレンテレフタレートポリマー成分とポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートあるいはポリ乳酸などの他のポリエステル系ポリマー成分との組み合わせが好ましく採用でき、なかでもポリエチレンテレフタレートとの組み合わせが特に優れている。なお、芯鞘複合の場合は、芯成分、鞘成分のいずれにもポリプロピレンテレフタレートを用いることができるが、芯成分にポリプロピレンテレフタレートを用いる方が好ましい。

【0023】複合比率は1:1近辺であるが、ポリプロピレンテレフタレートが重量比で20%以上含有されていることが、伸縮性の面で好ましい。また色相面ではポリプロピレンテレフタレートと染色性が近似しているポリブチレンテレフタレートとの組み合わせが、両者間の色差あるいは色のイラツキがなく落ち着いた色相付与が可能になり、好ましく用いられる。

【0024】またポリプロピレンテレフタレート系繊維の中でも特に、染色性が高いPOY（部分配向未延伸糸）は最適温度は105℃～120℃であり、低温染色が可能であり好ましく用いられる。

【0025】ポリプロピレンテレフタレート系繊維は伸縮性および伸縮回復率が優れているため、混用品としては伸縮性があるナイロンあるいは通常の弾性繊維（ポリウレタン系繊維）あるいは弾性繊維のカバリング糸が好ましく用いられる。

【0026】本発明でいう、表面オリゴマーとは基本的に繊維内部にあるオリゴマーでなく、繊維表面あるいは繊維の表層に析出されたものであり、顕微鏡あるいはSEMで十分観察できるものである。表面オリゴマー量が增大すると当然色相に悪影響を与える。

【0027】すなわち、表面オリゴマーが均一に分散されていれば比較的問題にならないが、実状は不均一な分散状態であり、その結果イライラした蜘蛛の巣状、あるいはモヤモヤ感が付与されるため、商品価値を著しく低下させる。本発明者らの検討によれば鮮明な発色性を得るためには、表面オリゴマー量が600ppm以下さらに好ましくは300ppm以下である。

【0028】表面オリゴマーの問題点は発色性面以外に風合い粗剛、白粉事故あるいは染色機の汚れなどにも支障をきたしている。

【0029】染色・仕上加工においてオリゴマー発生が大きい工程としては、処理温度が高いリラックス・精練あるいは染色工程である。ポリプロピレンテレフタレート系繊維の染色温度は色相（染料濃度）にもよるが、ポリエチレンテレフタレート系繊維の染色温度より、約10℃～30℃低めであり、染料のアルカリによる分解が少なく、使用染料が拡大できるため、非常に有利である。

【0030】特にポリプロピレンテレフタレート系繊維

においては繊維構造的に捲縮特性あるいは伸張回復性が優れるため、染色工程の温度低下はオリゴマー量の低下あるいは特性保持の面において非常に有効である。オリゴマー量は湿熱処理あるいは乾熱処理温度の上昇に伴い増加する傾向にあるため、染色温度の低下は好ましい方向にある。

【0031】ポリプロピレンテレフタレート系繊維の染色温度は一般には100℃～120℃の範囲であり、低温領域（100℃～105℃近辺）では染料濃度が低い淡色系、また120℃の高温領域においては濃色あるいは極濃色系に適した染色温度であり、それぞれ染料濃度により使い分けられている。またオリゴマーの除去に必要なpH領域は8.5～10.0の範囲であり、好ましくは8.5～9.5である。pH領域が10を超えると、アルカリが強くなり、染料の分解が増大するため、染料の使用範囲が顕著に減少し好ましくない。またpH領域が8.5未満ではオリゴマーの除去が難しくなり、好ましくない。

【0032】染色後は表面の未固着染料の除去を目的にあるいは染色堅牢度を向上させる目的で、通常行われている、ソーピングや還元洗浄などの洗浄工程、さらに他繊維と混用品たとえばナイロンなどの染色堅牢度向上を目的に通常行われている、フィックス処理などの工程を、必要に応じ、組み入れてもさしつかえない。

【0033】また最終製品としてはたとえば制電剤、撥水剤、機能薬剤などの仕上げ剤などを付与してもさしつかえない。

【0034】ポリプロピレンテレフタレート系繊維の糸状形態としては、フィラメント、ステープルのいずれでも良く、常法によって得ることができる。繊維構造物の形態としては、糸、織物、編物、不織布など目的に応じて適宜選択できる。

【0035】またポリプロピレンテレフタレート繊維100%以外に他のポリエステル系繊維としてポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートあるいはナイロン、木綿、羊毛などの混用品を含む。この場合、ポリプロピレンテレフタレート繊維の混用率は20重量%以上であることが好ましい。

#### 1. 測定法

##### (1) 測色

分光測色計（ミノルタ社製：CM-3700）でL\*値は光源がD65、視野角度10度で測定した。L\*値は数値が小さいほど濃色を示す。

##### 【0036】(2) 染色堅牢度

洗濯堅牢度はJIS-L0844のラウンダメータ法、摩擦はJIS-L0849の学振型法、また耐光性はJIS-L0842によるカーボンアーク灯法により評価した。

##### 【0037】(3) オリゴマー量の測定法（標準条件）

A. 生機約4gを採取し、蒸留水を用い、所定温度で

30分間熱水処理を行う。

【0038】B. 生機を風乾する。

【0039】C. 生機約2gを採取し100mlのビーカーに採り、100mlのエタノールに浸す。

【0040】D. 超音波洗浄機で60分間洗浄し、繊維表面のオリゴマーを抽出する。

【0041】E. 生機を取り出し、エタノールを蒸発乾固する。

【0042】F. 内部標準(ピフェニール0.125mg/クロロホルム液2ml)2mlを加え、抽出分を溶解し、高速液体クロマトグラフからオリゴマー量を求める(ppm)。

【0043】ただし、処理前のデータはCからスタートする。

【0044】

【実施例】以下本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。

【0045】実施例1～実施例3、比較例1～比較例9ポリエチレンテレフタレート系繊維(PET)、ポリプロピレンテレフタレート(PPT)をそれぞれ1300m/分で紡糸し、3.2倍で延伸した。いずれのポリエステル系繊維も織度は150Dの48フィラメントである。

【0046】その原糸を用い、ツイル織物を試作し、その生機を試料を準備した。

【0047】下記の条件で熱水処理(1)、オリゴマー量(PPM)を求め、結果を表1に示した。

【0048】同じ織物を用い、精練・セット(160℃)した織物を下記の染色条件で染色し、発色性をもとめ、結果を表1に示した。また染色布に関して、染色堅牢度を測定し、合わせて表1に示した。

(1)熱水処理とpH

酢酸、ソーダー灰で下記のpHに調整

100℃:5.1、9.1、11.0で昇温後30分処理

110℃:5.1、9.1、11.0で昇温後30分処理

120℃:5.1、9.1、11.0で昇温後30分処理

130℃:5.1、9.1、11.0で昇温後30分処理

浴比1:10

(2)染色条件

Dianix Blue SPH 0.5%

(ダイスター(株)社製分散染料)

pH調は(1)項と同様な方法で調整した。

【0049】温度、時間:昇温後130℃で30分処理

(3)水洗・乾燥後に測色した

表1に示したように、ポリプロピレンテレフタレート繊維(PPT)においてオリゴマー発生量は処理温度が上昇するほど、pHが低下するほど増加の傾向にある。

【0050】一方、発色性はpHが低下するほど向上する傾向にあり、両者のバランスすなわち、発色性(L\*)およびオリゴマー量より、本発明のpH範囲あるいは染色温度が望ましい(実施例1～実施例3)。

【0051】またポリエチレンテレフタレート繊維(PET)はオリゴマー量が少なく、130℃度の染色でもオリゴマー量は少なく、アルカリ染色で十分対応できる(比較例8～9)。

【0052】またその染色布について、染色堅牢度として、洗濯堅牢度、摩擦、耐光性を調べたが実施例1～3および比較例1～9で殆ど差がなく、いずれも良好であった。

【0053】

【表1】

[表1]

	染色条件			オリゴマー量 (ppm)	発色性 (L*)	備 考
実施例 1	P P T	100℃	pH 9.1	520	46.8	
実施例 2	P P T	110	pH 9.1	510	45.1	
実施例 3	P P T	120	pH 9.1	551	45.1	
比較例 1	P P T	100	pH 5.1	690	46.2	オリゴマー量 大
比較例 2	P P T	100	pH 11	410	49.2	発色性低下
比較例 3	P P T	110	pH 5.1	720	45.2	オリゴマー量 大
比較例 4	P P T	110	pH 11	410	50.2	発色性低下
比較例 5	P P T	120	pH 5.1	740	45.0	オリゴマー量 大
比較例 6	P P T	120	pH 11	420	51.8	発色性低下
比較例 7	P P T	130	pH 5.1	800	44.8	オリゴマー量 大
比較例 8	P P T	130	pH 11	515	52.1	発色性低下
比較例 9	P E T	130	pH 9.1	360	44.5	

L\*は数字が小さいほど濃染を示す

【0054】

【発明の効果】本発明によればポリプロピレンテレフタレート系繊維と染色において、ポリプロピレンテレフタ\*

\*レート系繊維本来の捲縮特性または伸縮回復特性を保持し、しかもオリゴマー発色性低下がなくしかも染色堅牢度に優れる染色方法であり、工業価値が極めて高い。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード(参考)

// D 0 2 G 3/02

D 0 2 G 3/02

Fターム(参考) 3B154 AA07 AA18 AA20 AB20 BA07

BB02 BB12 BB32 BF01 BF12

BF25 DA06 DA09 DA13 DA16

4H057 AA02 BA81 DA01 DA17 EA90

HA01 HA02 HA06 JB02

4L036 MA05 MA15 MA26 RA04 UA16

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】

特開2001-55673 (P2001-55673A)

(43)【公開日】

平成13年2月27日 (2001. 2. 27)

## Public Availability

(43)【公開日】

平成13年2月27日 (2001. 2. 27)

## Technical

(54)【発明の名称】

ポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物  
および染色方法

(51)【国際特許分類第7版】

D06P 3/52

D06B 1/00

D06P 3/00

5/00

5/20

// D02G 3/02

【FI】

D06P 3/52

D06B 1/00

D06P 3/00 L

5/00 A

5/20 A

D02G 3/02

【請求項の数】

6

【出願形態】

OL

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2001 - 55673 (P2001 - 55673A )

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 13 year February 27 day (2001.2 . 27)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 13 year February 27 day (2001.2 . 27)

(54) [Title of Invention]

POLYPROPYLENE TEREPHTHALATE CONTENT  
FIBER STRUCTURE AND DYEING METHOD

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

D06P 3/52

D06B 1/00

D06P 3/00

5/00

5/20

//D02G 3/02

[FI]

D06P 3/52

D06B 1/00

D06P 3/00 L

5/00 A

5/20 A

D02G 3/02

[Number of Claims]

6

[Form of Application]

OL



## 【全頁数】

6

## 【テーマコード(参考)】

3B1544H0574L036

## 【F ターム(参考)】

3B154 AA07 AA18 AA20 AB20 BA07 BB02  
BB12 BB32 BF01 BF12 BF25 DA06 DA09  
DA13 DA16 4H057 AA02 BA81 DA01 DA17  
EA90 HA01 HA02 HA06 JB02 4L036 MA05  
MA15 MA26 RA04 UA16

## Filing

## 【審査請求】

未請求

## (21)【出願番号】

特願平11-228356

## (22)【出願日】

平成11年8月12日(1999. 8. 12)

## Parties

## Applicants

## (71)【出願人】

## 【識別番号】

000003159

## 【氏名又は名称】

東レ株式会社

## 【住所又は居所】

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

## Inventors

## (72)【発明者】

## 【氏名】

半田 信義

## 【住所又は居所】

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島工場内

## (72)【発明者】

## 【氏名】

増田 豊

## 【住所又は居所】

## [Number of Pages in Document]

6

## [Theme Code (For Reference)]

3 B1544H0574L036

## [F Term (For Reference)]

3 B154 AA07 AA18 AA20 AB20 BA 07 BB02 BB12 BB32  
BF01 BF12 BF25 DA06 DA09 DA13 DA16 4H057 AA02  
BA 81 DA01 DA17 EA90 HA01 HA02 HA06 JB02 4L036  
MA05 MA15 MA26 RA04 UA16

## [Request for Examination]

Unrequested

## (21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 11 - 228356

## (22) [Application Date]

1999 August 12 days (1999.8 . 12)

## (71) [Applicant]

## [Identification Number]

3,159

## [Name]

TORAY INDUSTRIES INC. (DB 69-053-5422 )

## [Address]

Tokyo Prefecture Chuo-ku Nihonbashi Muromachi 2-2-1

## (72) [Inventor]

## [Name]

solder Nobuyoshi

## [Address]

Inside of Shizuoka Prefecture Mishima City 484 5 Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422 ) Mishima Works

## (72) [Inventor]

## [Name]

Masuda Yutaka

## [Address]

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島工場内

Inside of Shizuoka Prefecture Mishima City 484 5 Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422 ) Mishima Works

#### Abstract

(57)【要約】

#### 【課題】

ポリプロピレンテレフタレート系繊維の優れた伸縮回復性を維持し、しかも染色堅牢度が良好である、ポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物および染色方法を提供することである。

#### 【解決手段】

ポリプロピレンテレフタレート系系含有繊維の染色において、該繊維の染色工程のオリグマー防止に着目し、pH が 8.5~10 の範囲、かつ染色温度が 100deg C~120deg C の範囲の加圧下で吸尽染色することを特徴とするものである。

#### Claims

#### 【特許請求の範囲】

#### 【請求項 1】

表面オリグマー量が 600ppm 未満の染色されたポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物。

#### 【請求項 2】

ポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色において、染浴の pH が 8.5~10 の範囲のアルカリで吸尽染色することを特徴とする請求項 1 記載のポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法。

#### 【請求項 3】

吸尽染色が加圧下で、かつ染色温度が 100deg C~120deg C であることを特徴とする請求項 2 項記載のポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法。

#### 【請求項 4】

ポリプロピレンテレフタレート系繊維が潜在捲縮型複合繊維であることを特徴とする請求項 2 または 3 項記載のポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法。

#### 【請求項 5】

ポリプロピレンテレフタレート系繊維が部分配向未延伸系であることを特徴とする請求項 2~4 のいずれかの項に記載のポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法。

#### 【請求項 6】

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

extension and retraction recoverability where polypropylene terephthalate fiber is superior is maintained, furthermore color fastness is satisfactory, it is a polypropylene terephthalate content fiber structure and to offer dyeing method.

[Means to Solve the Problems]

At time of dyeing polypropylene terephthalate type content fiber, you pay attention to oligomer prevention of dyeing step of said fiber, pH range of 8.5 - 10, at same time absorption dyes dyeing temperature is something which densely is made feature under pressurizing range of 100 deg C~120 deg C.

[Claim(s)]

[Claim 1]

polypropylene terephthalate content fiber structure. where surface oligomer amount is dyed under 600 ppm

[Claim 2]

At time of dyeing polypropylene terephthalate content fiber structure, pH of dye solution absorption dyes with alkali of range of 8.5 - 10 dyeing method. of the polypropylene terephthalate content fiber structure which is stated in Claim 1 which densely is made feature

[Claim 3]

absorption dyeing under pressurizing, at same time dyeing temperature is 100 deg C~120 deg C and dyeing method. of polypropylene terephthalate content fiber structure which is stated in the Claim 2 section which densely is made feature

[Claim 4]

polypropylene terephthalate fiber is latent crimp type multicomponent fiber and dyeing method. of polypropylene terephthalate content fiber structure which is stated in Claim 2 or 3 section which densely is made feature

[Claim 5]

polypropylene terephthalate fiber is portion orientation unstretched fiber and dyeing method. of the polypropylene terephthalate content fiber structure which is stated in section of any of the Claim 2~4 which densely is made feature

[Claim 6]

ポリプロピレンテレフタレート系繊維の含有量が20重量%以上であることを特徴とする請求項2~5のいずれかの項に記載のポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法。

#### Specification

##### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は低オリゴマー化されたポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物および染色方法に関するものであり、アルカリ染色により、染めムラがなく、鮮明な発色性を有し、しかもオリゴマーによる染色機内の汚れがないため、工程通過性が優れるポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物および染色方法に関するものである。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

ポリエステル系繊維あるいはポリアミド系繊維に代表される熱可塑性合成繊維は機械的強度、耐薬品性、耐熱性および強伸度特性などに優れるため、衣料用途や産業用途あるいは資材用途などを主体に広く使用されている。

##### 【0003】

中でもポリエチレンテレフタレート系繊維(PET)はW&W(ウオッシュアンドウェア性)、寸法安定性および染色堅牢度に優れ、またアルカリ処理での減量加工により、種々の風合いが可能になり、衣料用として特に優れた特性を有している。

##### 【0004】

反面、ポリエステル系繊維、特にポリエチレンテレフタレート繊維(PET)の場合は結晶化度が高く、難染性であるため、高温、高圧下での染色(125deg C~135deg C)が必要になり、常圧下での染色では濃色や極濃色の染色ができないため、色相範囲が狭く、汎用面においてやや問題である。

##### 【0005】

またポリエチレンテレフタレート繊維(PET)はヤング率が大きいいため、カーペットやカーシートなどの資材分野においては、大荷重下でのヘタリおよび長時間の荷重でのヘタリが大きく、この

content of polypropylene terephthalate fiber is 20 weight % or more and dyeing method. of polypropylene terephthalate content fiber structure which is stated in section of any of Claim 2~5 which densely is made feature

##### [Description of the Invention]

##### [0001]

##### [Technological Field of Invention]

Because as for this invention being a polypropylene terephthalate content fiber structure which low oligomerization is done and something regarding dyeing method, there is not a dyeing unevenness depending upon alkali dyeing, possesses vivid color development, furthermore there is not soiling inside dyeing machine with oligomer, it is a polypropylene terephthalate content fiber structure where process passing is superior and something regarding dyeing method.

##### [0002]

##### [Prior Art]

In polyester fiber or as for thermoplastic synthetic fiber which is represented in polyamide fiber because mechanical strength, chemical resistance, heat resistance and it is superior, clothing application and industry application or the material application etc it is widely used for main component tenacity etc.

##### [0003]

Even among them polyethylene terephthalate-based fiber (PET) W&W (wash-and-wear property), is superior in dimensional stability, and color fastness in addition has possessed characteristic where with alkali treatment various texture becomes possible depending upon weight reduction, especially is superior as clothing.

##### [0004]

On other hand, in case of polyester fiber, especially polyethylene terephthalate fiber (PET) degree of crystallization becomes high, because it is a difficult dyeing characteristic, the dyeing (125 deg C~135 deg C) under high temperature, high pressure necessary, with dyeing under ambient pressure because you cannot dye deep color and extremely deep coloring, hue range is narrow, it is a problem a little on general-purpose aspect.

##### [0005]

In addition as for polyethylene terephthalate fiber (PET) because Young's modulus is large, limpness under large load and limpness with load of lengthy are large regarding carpet and automobile seat or other material field, it

分野ではヤング率が低いポリアミド系繊維が優れているといわれている。

ポリエステル系繊維の中でもグリコール成分の炭素数が大きい、ポリプロピレンテレフタレート繊維(PPT)やポリブチレンテレフタレート繊維(PBT)はこの資材用途に適しているが、ポリエチレンテレフタレート同様、常圧可染性が十分でなく進出できない分野である。

【0006】

ポリプロピレンテレフタレート系繊維はグリコールの炭素数が 3 であり、繊維分子構造として屈曲構造を有し、優れた伸張回復性を示す。

しかし一般の染色においてはオリゴマー発生が顕著であり、それが原因で染めムラ(ロープ状あるいはボカシ状のモヤモヤした染ムラ)や風合い面においては粗剛感が付与されるため、問題である。

【0007】

オリゴマーは製糸段階においては重合工程あるいは紡糸工程などの熔融状態で発生する。

また染色工程においては熱水および乾熱処理でも発生し、しばしば問題になっている。

【0008】

またオリゴマーは 2~5 量体の線状あるいは環状体であり、一般には 2~3 量体が非常に多いと言われている。

製糸段階でのオリゴマーの問題点は口金汚れであり、多量に発生すると糸切れが生じ、生産性が低下し好ましくない。

【0009】

一方、染色加工面においてもオリゴマーが繊維内部から浴中へ溶出し、種々のトラブルの原因になる。

オリゴマーは常温では水に不溶、高温下では(100deg C 以上)少し溶解し、冷却時には析出する。

またオリゴマーは染料と親和性を持ち、オリゴマーが核となり、染料の 2 次凝集(目づまり、ターリング)を誘発する。

特に染色用の浴に金属イオン(カルシウム、マグネシウムなど)が存在すると、冷却時に析出しやすくなるといわれる。

特にフィラメント(加工糸)糸やその織編物で問題になり、チーズ染色あるいはビーム染色などの

is said that in this field polyamide fiber where Young's modulus is low is superior.

carbon number of glycol component is large even in polyester fiber, polypropylene terephthalate fiber (PPT) and polybutylene terephthalate fiber (PBT) is suitable for this material application, but polyethylene terephthalate similarity and the ambient pressure dyeable it is a field which it cannot advance not to be a fully.

【0006】

polypropylene terephthalate fiber carbon number of glycol 3, has bent structure as fiber molecule structure, shows drawing recoverability which is superior.

But oligomer occurrence being remarkable at time of general dyeing, because that rough feel is granted with cause regarding dyeing unevenness (haze of rope-like or ぼろ oak condition dyeing unevenness which is done) and texture aspect, it is a problem.

【0007】

oligomer occurs with polymerization process or yarn-spinning step or other molten state regarding yarn-making step.

In addition it occurs even with hot water and dry heat treatment regarding the dyeing step, has become often problem.

【0008】

In addition oligomer is said that with linear state or ring shaped body of 2 -pentamer, 2 - trimer is very many generally.

As for problem of oligomer with yarn-making step when with die fouling, it occurs in large amount, yarn break occurs, productivity decreases and is not desirable.

【0009】

On one hand, oligomer from fiber internal liquates to while bathing regarding dyeing aspect, becomes cause of various trouble.

With ambient temperature under insoluble, high temperature (100 deg C or greater) a little it melts oligomer in the water, precipitates when cooling.

In addition as for oligomer oligomer becomes core with the dye and affinity, induces secondary cohesion (plugging, tar ring) of dye.

Especially when metal ion (calcium, magnesium etc) exists in bath for dyeing, when cooling it is said that it becomes easy to precipitate.

Especially, with filament (processed yarn) yarn and woven or knit article it becomes the problem, often plugging, tar ring

浴比が小さい染色においては、しばしば目づまり、ターリングが発生し、それが繊維表面に析出して、染色物の鮮明性が低下し、逆にイラツキ感が増大し商品価値を損ねる。

また糸あるいは紡績糸においても平滑性を損ね、紡績性の低下や、白粉事故の原因になるケースがある。

#### 【0010】

この改善策として原糸関係においては、例えばポリプロピレンテレフタレート系繊維(PPT)においては、特開平 11-100768 号公報にポリマー重合法あるいは紡糸条件を適正化についての提案がなされており、重合触媒の最適化でオリゴマーの減少できると記載されている。

#### 【0011】

また染色加工での改善策としてはアルカリ染色と洗浄方法に大別される。

#### 【0012】

ポリエチレンテレフタレート系繊維(PET)のアルカリ染色に関しては染色 VOL.7 NO.4(1989)などに提案されているが、アルカリ染色によりオリゴマーが溶解されるため、好ましいとの記載がある。

#### 【0013】

しかし、ポリエチレンテレフタレート系繊維の場合はオリゴマー量が少なく、あまり問題はないが、ポリプロピレンテレフタレート系繊維においては、オリゴマー量が多く、単にアルカリ染色だけで染色温度が高いため、使用染料が著しく限定されるため、まだ問題点も多い。

#### 【0014】

他の改善方法である洗浄方法は、特開平 8-113873 号公報に提案されている。

基本的にはアルカリ洗浄によるオリゴマー除去であるが、pH が 12 以上と高く、色相によっては変色が見られるため、染料種がかなり限定される。

また洗浄工程を組み入れると一工程増加するためコスト高の要因になり、好ましくない。

#### 【0015】

従って、現状ではポリプロピレンテレフタレート系繊維においてはポリエチレンテレフタレート系

occurs at time of dyeing where cheese dyeing or beam dyeing or other bath ratio is small, that precipitates to the fiber surface, clarity of dyed article decreases, harshness increases conversely and impairs commercial value.

In addition there is a case which impairs smoothness regarding the yarn, or spun yarn becomes cause of decrease and white powder accident of the spinning behavior.

#### 【0010】

When proposition concerning optimizing, has done polymerization method or the spinning condition to Japan Unexamined Patent Publication Hei 11-100768 disclosure, regarding for example polypropylene terephthalate fiber (PPT) regarding the relationship of raw fiber as this improvement step, oligomer can decrease with optimization of polymerization catalyst it is stated.

#### 【0011】

In addition with dyeing it is roughly classified to alkali dyeing and cleaning method as improvement step.

#### 【0012】

It is proposed to dyeing VOL.7 NO.4 (1989) etc in regard to alkali dyeing of polyethylene terephthalate-based fiber (PET), but because oligomer is melted by alkali dyeing, when it is desirable, there is statement.

#### 【0013】

But, in case of polyethylene terephthalate-based fiber oligomer amount is little, excessively is not a problem. Regarding polypropylene terephthalate fiber, still oligomer amount is many, because simply the dyeing temperature is high with just alkali dyeing, because use dye is considerably limited, problem is many.

#### 【0014】

cleaning method which is an other improvement method is proposed to the Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-113873 disclosure.

In basic it is a oligomer removal with alkali washing, but because the pH 12 or more is high, with hue color change can see, dye kind is quite limited.

In addition when washing step is incorporated, in order single step to increase, it becomes factor of high cost, is not desirable.

#### 【0015】

Therefore, with present state regarding polypropylene terephthalate fiber, by comparison with polyethylene

繊維に比較して、同一染色温度ではオリゴマー発生量が多く、発色性(鮮明性)の面で問題である。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、低オリゴマー化されたポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物を提供するとともに、染色において特定な pH 条件下でアルカリ吸尽染色することにより、優れた発色性(鮮明性)あるいは優れた伸長回復性を有する、ポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法を提供するものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。

すなわち、

(1)表面オリゴマー量が600ppm未満の染色されたポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物。

(2)ポリプロピレンテレフタレート系含有繊維の染色において、染浴の pH が 8.5~10 の範囲のアルカリで吸尽染色することとを特徴とする前記(1)記載のポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法。

(3)吸尽染色が加圧下で、かつ染色温度が 100deg C~120deg C であることを特徴とする前記(2)記載のポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法。

(4)ポリプロピレンテレフタレート系繊維が潜在捲縮型複合繊維であることを特徴とする前記(2)または(3)記載のポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法。

(5)ポリプロピレンテレフタレート系繊維が部分配向未延伸系であることを特徴とする前記(2)~(4)のいずれかに記載のポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法。

(6)ポリプロピレンテレフタレートの系繊維の含有量が 20 重量%以上であることを特徴とする前記(2)~(5)のいずれかに記載のポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色方法。

【0018】

【発明の実施の形態】

terephthalate-based fiber, among same dyeing temperature oligomer generated amount is many, it is a problem in aspect of color development (clarity).

[0016]

[Problems to be Solved by the Invention]

As you consider this invention, to background of this Prior Art, you offer the polypropylene terephthalate content fiber structure which low oligomerization is done, it is something which the color development which is superior by alkali absorption dyeing under specific pH condition at time of dyeing, (clarity) or possesses elongational recoverability which is superior, offers dyeing method of polypropylene terephthalate content fiber structure.

[0017]

[Means to Solve the Problems]

this invention in order to solve this problem, is something which adopts thenext kind of means.

namely,

polypropylene terephthalate content fiber structure. where (1) surface oligomer amount is dyed under 600 ppm

At time of dyeing (2) polypropylene terephthalate content fiber, pH of the dye solution absorption dyes with alkali of range of 8.5 - 10 dyeing method. of polypropylene terephthalate content fiber structure which is stated in aforementioned (1) whichdensely is made feature

(3) absorption dyeing under pressurizing, at same time dyeing temperature is 100 deg C~120 deg C and dyeing method. of polypropylene terephthalate content fiber structure which is stated in theaforementioned (2) which densely is made feature

(4) polypropylene terephthalate fiber is latent crimp type multicomponent fiber and dyeing method. of polypropylene terephthalate content fiber structure of aforementioned (2) or (3) statement which densely ismade feature

(5) polypropylene terephthalate fiber is portion orientation unstretched fiber and descriptionabove which densely is made feature (2) - dyeing method. of polypropylene terephthalate content fiber structure which is stated in any of (4)

content of type fiber of (6) polypropylene terephthalate is 20 weight % or more and thedescription above which densely is made feature (2) - dyeing method. of the polypropylene terephthalate content fiber structure which is stated in any of (5)

[0018]

[Embodiment of the Invention]

本発明は、前記課題について、鋭意検討した結果、ポリプロピレンテレフタレート系含有繊維構造物の染色において、pH 範囲は 8.5~10、かつ染色温度は 100deg C~120deg C の加圧下でのアルカリ吸尽染色により、オリゴマーによる障害を防ぎ、ポリプロピレンテレフタレート系繊維本来の特性が維持でき、しかも十分な発色性(鮮明性)および優れた捲縮特性、かつ十分な伸長回復性が得られ、繊維物性を損なうことなく、高染色堅牢性を可能にし、かかる課題を一挙に解決することを究明したものである。

## 【0019】

本発明のポリプロピレンテレフタレート系繊維とはテレフタル酸を主たる酸性分とし、トリメチレングリコール(プロピレングリコール)を主たるグリコール成分とするポリエステルを対象とする。

またテレフタル酸成分の一部を他の二官能性カルボン成分で置き換えた共重合系のものでもよく、たとえばイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、サバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコールなどの脂肪族ジオール、1,4 シクロヘキサジメタノール、ビスフェノール A などの脂環族または芳香族ジオールなどが挙げられる。

## 【0020】

本発明のポリプロピレンテレフタレート系繊維は、ポリエチレンテレフタレート系繊維、同様な通常の熔融紡糸で製糸が可能である。

ポリプロピレンテレフタレートの断面形状は特に限定されるものでなく、たとえば通常の丸断面および三角、四角、5 葉(5 角)、などの異形断面でも中空糸でもよい。

## 【0021】

また本発明においては、上記のポリプロピレンテレフタレート系繊維が潜在捲縮型複合繊維であることが好ましい。

この潜在捲縮型複合繊維とは収縮差を利用して、捲縮発現させるものであり、熱水またはスチーム処理などの湿熱下で、しかも 70deg C~130deg C で収縮差の発現が生じるものであることが好ましい。

As for pH range 8.5 - 10, at same time as for dyeing temperature underpressurizing 100 deg C~120 deg C to prevent disorder with oligomer with alkali absorption dyeing, as for this invention, concerning aforementioned problem, result of diligent investigation, at time of dyeing polypropylene terephthalate content fiber structure, be able to maintain polypropylene terephthalate fiber intrinsic characteristics, furthermore sufficient color development (clarity) and crimp property, and sufficient elongational recoverability which are superior are acquired, Without impairing fiber property, high dye fastness is made possible, the this problem at once is solved is something which densely is investigated.

## 【0019】

polypropylene terephthalate fiber of this invention terephthalic acid is designated as main acidic component, polyester which designates trimethylene glycol (propylene glycol) as main glycol component is designated as object.

In addition it is good even with those of copolymerization system which replaces the portion of terephthalic acid component with other bifunctional carbon component can list for example isophthalic acid, 5-sodium sulfo isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid, adipic acid, sebacic acid or other aliphatic dicarboxylic acid, tetramethylene glycol, hexamethylene glycol or other aliphatic diol, 1,4 cyclohexane dimethanol, bisphenol A or other cycloaliphatic or aromatic diol etc.

## 【0020】

As for polypropylene terephthalate fiber of this invention, yarn-making is possible with the polyethylene terephthalate-based fiber, similar conventional melt spinning.

cross section shape of polypropylene terephthalate not to be something which especially is limited, for example conventional round cross section and triangle, tetragon, pentagonal (pentagon), with or other variant cross section and is good with hollow fiber.

## 【0021】

In addition regarding to this invention, above-mentioned polypropylene terephthalate fiber is latent crimp type multicomponent fiber, it is desirable densely.

This latent crimp type multicomponent fiber making use of shrinkage difference, being something which crimp development is done, under hot water or steam treatment or other moist heat, furthermore it is something which revelation of shrinkage difference occurs with 70 deg C~130 deg C, it is desirable densely.

特に熱水処理として 90deg C~120deg C が捲縮発現性が優れ好ましく用いられる。

【0022】

上記の潜在捲縮型複合繊維においてはサイドバイサイド型あるいは偏心型芯鞘構造などがあるが、特にバイメタル型(サイドバイサイド型)複合繊維が捲縮発現性あるいは伸縮性の面で好ましく用いられる。

バイメタル型(サイドバイサイド型)複合繊維の場合、目的により組み合わせが異なるが、ポリプロピレンテレフタレートポリマー成分とポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートあるいはポリ乳酸などの他のポリエステル系ポリマー成分との組み合わせが好ましく採用でき、なかでもポリエチレンテレフタレートとの組み合わせが特に優れている。

なお、芯鞘複合の場合は、芯成分、鞘成分のいずれにもポリプロピレンテレフタレートをを用いることができるが、芯成分にポリプロピレンテレフタレートをを用いる方が好ましい。

【0023】

複合比率は 1:1 近辺であるが、ポリプロピレンテレフタレートが重量比で 20%以上含有されることが、伸縮性の面で好ましい。

また色相面ではポリプロピレンテレフタレートと染色性が近似しているポリブチレンテレフタレートとの組み合わせが、両者間の色差あるいは色のイラツキがなく落ち着いた色相付与が可能になり、好ましく用いられる。

【0024】

またポリプロピレンテレフタレート系繊維の中でも特に、染色性が高い POY(部分配向未延伸糸)は最適温度は 105deg C~120deg C であり、低温染色が可能であり好ましく用いられる。

【0025】

ポリプロピレンテレフタレート系繊維は伸縮性および伸縮回復率が優れているため、混用品としては伸縮性があるナイロンあるいは通常の弾性繊維(ポリウレタン系繊維)あるいは弾性繊維のカバリング糸が好ましく用いられる。

【0026】

本発明でいう、表面オリゴマーとは基本的に繊維内部にあるオリゴマーでなく、繊維表面あるいは繊維の表層に析出されたものであり、顕微鏡

Especially, 90 deg C~120 deg C crimping behavior are superior as hot water treatment and are desirably used.

【0022】

There is a side-by-side type or a non-concentric core-sheath structure etc, regarding above-mentioned latent crimp type multicomponent fiber, but it can use especially bimetallic (side-by-side type) multicomponent fiber desirably in aspect of crimping behavior or stretchability.

In case of bimetallic (side-by-side type) multicomponent fiber, combination differs depending upon the objective, but of polypropylene terephthalate polymer component and combination with polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate or the poly (lactic acid) or other other polyester polymer component be able to adopt to be desirable, combination with polyethylene terephthalate especially is superior even among them.

Furthermore but, in case of core-shell composite, polypropylene terephthalate can be used to in each case of core component, sheath component, method which uses polypropylene terephthalate for core component is more desirable.

【0023】

composite ratio 1: is 1 neighborhood, but polypropylene terephthalate being weight ratio, 20% or more it is contained, densely, it is desirable in aspect of the stretchability.

In addition in hue aspect of polypropylene terephthalate and polybutylene terephthalate to which the dyeing behavior has closely resembled, combination chrominance between both with or is not a harshness of color and hue grant which settles becomes possible, is desirably used.

【0024】

In addition especially even in polypropylene terephthalate fiber, POY (portion orientation unstretched fiber) where the dyeing behavior is high optimum temperature with 105 deg C~120 deg C, low temperature dyeing being possible, desirably it is used.

【0025】

As for polypropylene terephthalate fiber because stretchability and extension and retraction recovery ratio are superior, nylon or conventional elastic fiber which is stretchability as blend (polyurethane type fiber) or it can use covering yarn of elastic fiber desirably.

【0026】

You say with this invention, surface oligomer not to be a oligomer which in basic is fiber internal, being something which was precipitated to surface layer of fiber surface or



あるいは SEM で十分観察できるものである。

表面オリゴマー量が増大すると当然色相に悪影響を与える。

【0027】

すなわち、表面オリゴマーが均一に分散されていれば比較的問題にならないが、実状は不均一な分散状態であり、その結果イライラした蜘蛛の巣状、あるいはモヤモヤ感が付与されるため、商品価値を著しく低下させる。

本発明者らの検討によれば鮮明な発色性を得るためには、表面オリゴマー量が 600ppm 以下さらに好ましくは 300ppm 以下である。

【0028】

表面オリゴマーの問題点は発色性面以外に風合い粗剛、白粉事故あるいは染色機の汚れなどにも支障をきたしている。

【0029】

染色・仕上加工においてオリゴマー発生が大きい工程としては、処理温度が高いリラックス・精練あるいは染色工程である。

ポリプロピレンテレフタレート系繊維の染色温度は色相(染料濃度)にもよるが、ポリエチレンテレフタレート系繊維の染色温度より、約 10deg C~30deg C 低めであり、染料のアルカリによる分解が少なく、使用染料が拡大できるため、非常に有利である。

【0030】

特にポリプロピレンテレフタレート系繊維においては繊維構造的に撓縮特性あるいは伸張回復性が優れるため、染色工程の温度低下はオリゴマー量の低下あるいは特性保持の面において非常に有効である。

オリゴマー量は湿熱処理あるいは乾熱処理温度の上昇に伴い増加する傾向にあるため、染色温度の低下は好ましい方向にある。

【0031】

ポリプロピレンテレフタレート系繊維の染色温度は一般には 100deg C~120deg C の範囲であり、低温領域(100deg C~105deg C 近辺)では染料濃度が低い淡色系、また 120deg C の高温領域においては濃色あるいは極濃色系に適した染色温度であり、それぞれ染料濃度により使い分けられている。

fiber, fully it is something which can be observed with microscope or SEM.

When surface oligomer amount increases, adverse effect is given to hue naturally.

[0027]

If namely, surface oligomer is dispersed to uniform, relatively it does not become problem. Actual condition decreases because in nonuniform dispersion state, as a result the nest-like, or haze of spider which anger is done it is granted, commercial value considerably.

According to examination of these inventors in order to obtain the vivid color development, surface oligomer amount 600 ppm or less furthermore is preferably 300 ppm or less.

[0028]

problem of surface oligomer has caused hindrance to also soiling etc of texture rough, white powder accident or dyeing machine other than color development aspect.

[0029]

It is a relax \* scouring or a dyeing step where treatment temperature is high as step whose oligomer occurrence is large in dyeing \*finishing.

dyeing temperature of polypropylene terephthalate fiber depends on also hue (dye concentration), but from dyeing temperature of polyethylene terephthalate-based fiber, approximately 10 being deg C~30 deg C low, because disassembly is little with alkali of dye, can expand use dye, it is very profitable.

[0030]

Especially because crimp property or drawing recoverability is superior in fiber structural regarding polypropylene terephthalate fiber, temperature drop of dyeing step is very effective on aspect of decrease of oligomer amount or characteristic retention.

As for oligomer amount because there is a tendency which increases attendant upon rise of moist heat treatment or dry heat treatment temperature, as for decrease of the dyeing temperature there is a preference direction.

[0031]

dyeing temperature of polypropylene terephthalate fiber generally in range of 100 deg C~120 deg C, with the dyeing temperature which is suited for deep color or extremely deep coloring system with low temperature domain (100 deg C~105 deg C neighborhoods) the light colored system where dye concentration is low, in addition regarding high temperature domain of 120 deg C, is used properly by dye concentration respectively.

またオリゴマーの除去に必要な pH 領域は 8.5~10.0 の範囲であり、好ましくは 8.5~9.5 である。

pH 領域が 10 を超えると、アルカリが強くなり、染料の分解が増大するため、染料の使用範囲が顕著に減少し好ましくない。

また pH 領域が 8.5 未満ではオリゴマーの除去が難しくなり、好ましくない。

#### 【0032】

染色後は表面の未固着染料の除去を目的にあるいは染色堅牢度を向上させる目的で、通常行われている、ソーピングや還元洗浄などの洗浄工程、さらに他繊維と混用品たとえばナイロンなどの染色堅牢度向上を目的に通常行われている、フィックス処理などの工程を、必要に応じ、組み入れてもさしつかえない。

#### 【0033】

また最終製品としてはたとえば制電剤、撥水剤、機能薬剤などの仕上げ剤などを付与してもさしつかえない。

#### 【0034】

ポリプロピレンテレフタレート系繊維の糸状形態としては、フィラメント、ステープルのいずれでも良く、常法によって得ることができる。

繊維構造物の形態としては、糸、織物、編物、不織布など目的に応じて適宜選択できる。

#### 【0035】

またポリプロピレンテレフタレート繊維 100%以外に他のポリエステル系繊維としてポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートあるいはナイロン、木綿、羊毛などの混用品を含む。

この場合、ポリプロピレンテレフタレート繊維の混用率は 20 重量%以上であることが好ましい。

#### 1.測定法

##### (1)測色

分光測色計(ミノルタ社製:CM-3700)で L\*値は光源が D65、視野角度 10 度で測定した。

L\*値は数値が小さいほど濃色を示す。

concentration respectively.

In addition pH domain which is necessary for removal of oligomer in 8.5 - 10.0 ranges, is preferably 8.5~9.5.

When pH domain exceeds 10, alkali becomes strong, because disassembly of dye increases, use range of dye decreases to remarkable and is not desirable.

In addition pH domain under 8.5 removal of oligomer becomes difficult, is not desirable.

#### 【0032】

After dyeing removal of undecided wearing dye of surface or color fastness with objective which improves, is usually done in objective, soaping and reduction washing or other washing step, furthermore other fiber and blend for example nylon or other color fastness improvement are usually done in objective, according to need, incorporating fixing or other step, there is not an inconvenience.

#### 【0033】

In addition granting for example antistatic agent, water repellent, functional chemical or other finishing agent etc as final product, there is not an inconvenience.

#### 【0034】

As strand morphological form of polypropylene terephthalate fiber, it is good with whichever of the filament, staple, can acquire with conventional method.

As morphological form of fiber structure, it can select appropriately according to objective such as yarn, woven article, knit article, non-woven fabrics.

#### 【0035】

In addition polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate or nylon, cotton, wool or other blend is included other than polypropylene terephthalate fiber 100% as other polyester fiber.

In this case, mixture ratio of polypropylene terephthalate fiber is 20 weight % or more, it is desirable densely.

#### 1.measurement method

##### (1) colorimetry

With spectrometric color meter (Minolta Co. Ltd. (DB 69-055-5156) supplied:CM-3700) light source measured L\* value with D65, viewing angle 10 degrees.

L\* value numerical value is small, ぼど deep color is shown.

【0036】

(2)染色堅牢度

洗濯堅牢度は JIS-L0844 のラウンダメータ法、摩擦は JIS-L0849 の学振型法、また耐光性は JIS-L0842 によるカーボンアーク灯法により評価した。

【0037】

(3)オリゴマー量の測定法(標準条件)A.生機約 4g を採取し、蒸留水を用い、所定温度で 30 分間熱水処理を行う。

【0038】

B.生機を風乾する。

【0039】

C.生機約 2g を採取し 100ml のビーカーに採り、100ml のエタノールに浸す。

【0040】

D.超音波洗浄機で 60 分間洗浄し、繊維表面のオリゴマーを抽出する。

【0041】

E.生機を取り出し、エタノールを蒸発乾固する。

【0042】

F.内部標準(ビフェニール 0.125mg/クロロホルム液 2ml)2ml を加え、抽出分を溶解し、高速液体クロマトグラフからオリゴマー量を求める(ppm)。

【0043】

ただし、処理前のデータは C からスタートする。

【0044】

【実施例】

以下本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。

【0045】

実施例 1~実施例 3、比較例 1~比較例 9 ポリエチレンテレフタレート系繊維(PET)、ポリプロピレンテレフタレート(PPT)をそれぞれ 1300m/分で紡糸し、3.2 倍で延伸した。

いずれのポリエステル系繊維も繊度は 150D の 48 フィラメントである。

【0036】

(2) color fastness

As for laundering fastness laundry meter method of JIS-L0844, as for friction youappraised gakushin method, and light resistance of JIS-L0849 with JIS-L0842 with carbon arc lamp method.

【0037】

measurement method (standard condition ) A. greige goods approximately 4 g of (3) oligomer amount it recovers, it does 30 min hot water treatment with with specified temperature making use of distilled water.

【0038】

B. greige goods air dry is done.

【0039】

C. greige goods approximately 2 g it recovers and takes in beaker of 100 ml, dampens in ethanol of 100 ml.

【0040】

60 min you wash with D. ultrasonic cleaner, extract oligomer of fiber surface.

【0041】

E. greige goods is removed, ethanol evaporating and drying to solid is done.

【0042】

F. internal standard (biphenyl 0.1 25 mg/chloroform liquid 2 ml ) including 2 ml, extracted fraction is melted, oligomer amount issought from high speed liquid chromatograph, (ppm ).

【0043】

However, it starts data before treating from C.

【0044】

[Working Example(s)]

Below this invention furthermore is explained in detail with Working Example .

【0045】

Working Example 1~Working Example 3、Comparative Example 1~Comparative Example 9 polyethylene terephthalate-based fiber (PET ), spinning it did polypropylene terephthalate (PPT ) respectively with 1300 m/min, drew with 3.2 -fold.

Each polyester fiber fineness is 48 filament of 150 D.

【0046】

その原糸を用い、ツイル織物を試作し、その生機を試料を準備した。

【0047】

下記の条件で熱水処理し(1)、オリゴマー量 (PPM)を求め、結果を表 1 に示した。

【0048】

同じ織物を用い、精練・セット(160deg C)した織物の下記の染色条件で染色し、発色性をもとめ、結果を表 1 に示した。

また染色布に関して、染色堅牢度を測定し、合わせて表 1 に示した。

(1)熱水処理と pH

酢酸、ソーダー灰で下記の pH に調整

100deg C:5.1、9.1、11.0 で昇温後 30 分処理

110deg C:5.1、9.1、11.0 で昇温後 30 分処理

120deg C:5.1、9.1、11.0 で昇温後 30 分処理

130deg C:5.1、9.1、11.0 で昇温後 30 分処理

【0046】

Making use of raw fiber, twill fabric was made on an experimental basis,greige goods sample was prepared.

【0047】

hot water treatment it did with below-mentioned condition and (1), it sought the oligomer amount (ppm ), showed result in Table 1.

【0048】

Making use of same woven article, woven article scouring \* it sets (160 deg C ) was dyed withbelow-mentioned dyeing condition, color development was sought, result was shown in Table 1.

In addition it measured color fastness in regard to dyed cloth, showedtogether in Table 1.

(1) hot water treatment and pH

With acetic acid、 soda—ash in below-mentioned pH adjustment

With 100 deg C:5.1、9. 1、 1 1.0 30 min treatment after temperature rise

With 110 deg C:5.1、9. 1、 1 1.0 30 min treatment after temperature rise

With 120 deg C:5.1、9. 1、 1 1.0 30 min treatment after temperature rise

With 130 deg C:5.1、9. 1、 1 1.0 30 min treatment after temperature rise

浴比1:10

bath ratio 1:10

(2) 染色条件

(2) dyeing condition

Dianix Blue SPH 0. 5%(ダイスター(株)社製分散染料)

Dianix Blue S pH 0.5 % (DyStar Japan Ltd. (DN 69-169-0689 ) Ltd. supplied disperse dye )

pH調は(1)項と同様な方法で調整した。

Claim (1) with you adjusted pH pitch with same method.

【0049】

温度、時間:昇温後 130deg C で 30 分処理(3)水洗・乾燥後に測色した

【0049】

With 130 deg C after temperature、 time:temperature rise 30 min treatment (3) water wash \* drying later colorimetry it

表 1 に示したように、ポリプロピレンテレフタレート繊維(PPT)においてオリゴマー発生量は処理温度が上昇するほど、pH が低下するほど増加の傾向にある。

【0050】

一方、発色性は pH が低下するほど向上する傾向にあり、両者のバランスすなわち、発色性 (L\*)およびオリゴマー量より、本発明の pH 範囲あるいは染色温度が望ましい(実施例 1~実施例 3)。

【0051】

またポリエチレンテレフタレート繊維(PET)はオリゴマー量が少なく、130deg C 度の染色でもオリゴマー量は少なく、アルカリ染色で十分対応できる(比較例 8~9)。

【0052】

またその染色布について、染色堅牢度として、洗濯堅牢度、摩擦、耐光性を調べたが実施例 1~3 および比較例 1~9 で殆ど差がなく、いずれも良好であった。

【0053】

【表 1】

does

As shown in Table 1, as for oligomer generated amount there is a tendency of extent and pH decreases extent increase where treatment temperature rises in the polypropylene terephthalate fiber (PPT).

【0050】

On one hand, as for color development extent where pH decreases is a tendency which improves, balance namely, color development of both (L\*) and the oligomer amount compared to, pH range or dyeing temperature of this invention is desirable, (Working Example 1~Working Example 3).

【0051】

In addition polyethylene terephthalate fiber (PET) oligomer amount is little, oligomer amount is little even with dyeing 130 degrees of deg C, fully can correspond with alkali dyeing (Comparative Example 8~9).

【0052】

In addition laundering fastness, friction and light resistance were inspected concerning the dyed cloth, as color fastness, but there was not a difference almost with the Working Example 1~3 or Comparative Example 1~9, in each case was satisfactory.

【0053】

[Table 1]

[表 1]

	染色条件			オリゴマー量 (ppm)	発色性 (L*)	備 考
実施例 1	P P T	100℃	pH 9.1	520	46.8	
実施例 2	P P T	110	pH 9.1	510	45.1	
実施例 3	P P T	120	pH 9.1	551	45.1	
比較例 1	P P T	100	pH 5.1	690	46.2	オリゴマー量 大
比較例 2	P P T	100	pH 11	410	49.2	発色性低下
比較例 3	P P T	110	pH 5.1	720	45.2	オリゴマー量 大
比較例 4	P P T	110	pH 11	410	50.2	発色性低下
比較例 5	P P T	120	pH 5.1	740	45.0	オリゴマー量 大
比較例 6	P P T	120	pH 11	420	51.6	発色性低下
比較例 7	P P T	130	pH 5.1	800	44.8	オリゴマー量 大
比較例 8	P P T	130	pH 11	515	52.1	発色性低下
比較例 9	P E T	130	pH 9.1	360	44.5	

L\*は数字が小さいほど濃染を示す

## 【0054】

## 【発明の効果】

本発明によればポリプロピレンテレフタレート系繊維と染色において、ポリプロピレンテレフタレート系繊維本来の捲縮特性または伸縮回復特性を保持し、しかもオリゴマー発色性低下がなくしかも染色堅牢度に優れる染色方法であり、工業価値が極めて高い。

## [0054]

## [Effects of the Invention]

According to this invention polypropylene terephthalate fiber original crimp property or extension and retraction recovery characteristic is kept at time of polypropylene terephthalate fiber and dyeing, furthermore whether oligomer color development decrease to lose, with dyeing method which is superior in color fastness, industry value quite is high.